

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-254149

(43)Date of publication of application : 20.10.1988

(51)Int.Cl. C08L 23/26
C08K 5/36

(21)Application number : 62-090078

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.04.1987

(72)Inventor : IMANAKA MASAYOSHI
NODA KOJI
ISAYAMA KATSUHIKO

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition having remarkably improved heat-resistance, by compounding a reactive silicon-containing organic polymer with a sulfur-based antioxidant.

CONSTITUTION: The objective composition can be produced by compounding (A) 100pts.wt. of a saturated hydrocarbon organic polymer having at least one reactive silicon group at molecular terminal with (B) 0.01W10pts.wt., preferably 0.1W5pts.wt. of a sulfur-based antioxidant. The reactive silicon group of the component A is alkoxysilyl group. The main chain of the organic polymer of the component A is a polyisobutylene polymer having a molecular weight of 500W30,000. The component B is e.g. mercaptans (e.g. 2-mercaptobenzothiazole), sulfides and polysulfides.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-254149

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)10月20日

C 08 L 23/26
C 08 K 5/36

KFD

6845-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 10 頁)

⑭ 発明の名称 硬化性樹脂組成物

⑰ 特 願 昭62-90078

⑱ 出 願 昭62(1987)4月13日

| | | |
|---------|------------|--------------------------|
| ⑲ 発 明 者 | 今 中 正 能 | 兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6-31-17 |
| ⑲ 発 明 者 | 野 田 浩 二 | 兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6-31-17 |
| ⑲ 発 明 者 | 諫 山 克 彦 | 兵庫県神戸市北区筑紫が丘 4-8-7 |
| ⑲ 出 願 人 | 鐘淵化学工業株式会社 | 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 |
| ⑲ 代 理 人 | 弁理士 朝日奈 宗太 | 外 1 名 |

明 細 書

1 発 明 の 名 称

硬化性樹脂組成物

2 特 許 請 求 の 範 囲

- 1 (a) 分子末端に少なくとも 1 個の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系有機重合体 100 重量部に対して
- (b) 硫黄系老化防止剤 0.01 ~ 10 重量部を含有せしめてなる耐熱性の改善された硬化性樹脂組成物。
- 2 (a) 成分の反応性ケイ素基がアルコキシシリル基である特許請求の範囲第 1 項記載の硬化性樹脂組成物。
- 3 (a) 成分の有機重合体の主鎖が分子量 500 ~ 30000 のポリイソブチレン系重合体である特許請求の範囲第 1 項記載の硬化性樹脂組成物。

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、分子末端に少なくとも 1 個の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体を主成分とする耐熱性の改善された硬化性樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

反応性ケイ素基を分子末端に有するポリプロピレンオキシド系重合体などのポリアルキレンオキシド系重合体はすでに知られており、常温でも湿分によって硬化し、ゴム状硬化物がえられるという興味ある性質を有する。しかし、該重合体には、耐熱性、耐水性、耐候性などが不十分であるという問題がある。

この問題を改善する方法として、反応性ケイ素基を分子末端に有するポリイソブチレンなどの飽和炭化水素系有機重合体が検討されている。しかし、この重合体は耐熱性、耐候性などはポリアルキレンオキシド系重合体と比較すると大幅に改善されてはいるが、まだ不十分であり、用途が限定されるばかりである。

特開昭63-254149 (2)

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、前記のごとき分子末端に反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系有機重合体を主成分とする硬化性樹脂組成物の耐熱性を改善するためになされたものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、分子末端に反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系有機重合体に硫黄系老化防止剤を添加した硬化性樹脂組成物を用いると耐熱性が大幅に改善されることが見出されたことに基づきなされたものであり、

(a) 分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系有機重合体 100部（重量部、以下同様）に対して

(b) 硫黄系老化防止剤 0.01 ～ 10部

を含有せしめてなる耐熱性の改善された硬化性樹脂組成物に関する。

〔実施例〕

本発明に使用される(a)成分である分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する飽和炭

化水素系有機重合体の骨格をなす重合体は、

(1) エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1～6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させる

(2) ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させたり、上記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させたりしたのち水素添加する

などの方法によりうることができるが、末端に官能基を導入しやすいという点からイソブチレンを主モノマーとするポリイソブチレン系重合体またはポリブタジエンの水素添加でえられる水添ポリブタジエンが好ましい。とくに分子量が500～30000のポリイソブチレン系重合体が、物性や作業性などの点から好ましく、なかんづく分子量が1000～15000のポリイソブチレン系重合体が好ましい。

末端に官能基を有するポリイソブチレン系重合体は、Inifer（イニファ－）法と呼ばれる方法によるイソブチレンのカチオン重合にて製造

— 3 —

されうる（米国特許第4276394号、同第

4316973号、同第4342849号、同第4429099号、同第4524188号各明細書、J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. (ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミカル・エディション), 18 1523 (1980), J. Macromol. Sci. Chem. (ジャーナル・オブ・マクロモレキュラー・サイエンス, ケミストリー), A15 215 (1981))。

前記カチオン重合に際して、イソブチレン以外にイソブチレンに対して50%（重量%、以下同様）以下、好ましくは30%以下の範囲で、カチオン重合性の炭素数4～12のオレフィン系化合物、共役ジエン系化合物、ビニルエーテル系化合物、芳香族ビニル系化合物、ビニルシラン系化合物、アリルシラン系化合物などを共重合させてもよい。

このような共重合成分の具体例としては、たとえば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサ

— 5 —

— 4 —

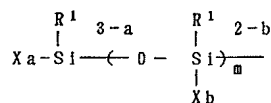
ン、ブタジエン、イソプレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

— 6 —

特開昭63-254149 (3)

なお、カチオン重合においては、 H_2SO_4 、 CCl_3CO_2H などの酸、 BCl_3 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ などのフリーデルクラフツ触媒などを開始剤として用いてもよいが、分子末端に官能基を有する重合体を製造しようという点から、特願昭61-148895号および同61-150088号各明細書に記載の方法などにより製造するのが好ましい。

本発明にいう反応性ケイ素基とは、加水分解性基や水酸基が結合しているケイ素原子を含有し、シラノール縮合反応により架橋可能な基であり、代表的には一般式：



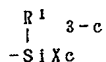
(式中、Xは水酸基または加水分解性基、 R^1 は炭素数1～20の1価の炭化水素基または

一般式： $R^2_3SiO-(R^2$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基)で示されるトリオルガノシロキシ基、aは0、1、2または3、bは0、1または2で、 $1 \leq a+b$ 、mは0～18を示す)

— 7 —

ロキサン結合などにより連結されたケイ素原子のばあいには、20個のものまでであるのが好ましい。

反応性ケイ素基の中では、一般式：



(式中、X、 R^1 は上記と同じ、cは1～3の整数)で表わされる基が経済的な理由からとくに好ましい。

反応性ケイ素基を飽和炭化水素系有機重合体、好ましくはゴム系飽和炭化水素系有機重合体中に導入する方法にはとくに制限はないが、特願昭61-148895号明細書や特願昭61-150088号明細書に記載の方法など、すなわち

(1)不飽和結合の少なくとも1個を分子末端に有する重合体と水素化シリコン化合物とを、白金系化合物などを触媒としてヒドロシリル化反応させる方法や、

(2)不飽和結合の少なくとも1個を分子末端に有する重合体と反応性ケイ素基を有するメル

で示される基である。

Xが加水分解性基であるばあいには、該反応性ケイ素基はシラノール縮合触媒の存在下または非存在下で水分により加水分解反応およびシラノール縮合反応をおこして架橋する。Xが水酸基であるばあいには、該反応性ケイ素基はシラノール縮合触媒の存在下または非存在下でシラノール縮合反応をおこして架橋する。

前記加水分解性基の具体例としては、たとえば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に知られている基があげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちでは、加水分解性がマイルドであり、取扱いやすいという点からアルコキシ基がとくに好ましい。該加水分解性基は1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合しうる。

前記反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シ

— 8 —

カブタン系化合物とを、ラジカル開始剤および(または)ラジカル発生源の存在下でラジカル付加反応させる方法

などの方法により製造しうる。

本発明に用いる(a)成分が有する分子末端の反応性ケイ素基の数は、少なくとも1個、好ましくは1.2～4個である。かかる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。なお、反応性ケイ素基が分子末端に存在することにより、形成される硬化物に含まれる重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物がえられやすくなる。

本発明の硬化性樹脂組成物の主成分である(a)成分を硬化させるために、シラノール縮合触媒が必要に応じて用いられうる。このような縮合触媒としては、たとえばテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテ-

— 9 —

—369—

— 10 —

特開昭63-254149 (4)

ト、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、モノエタノールアミン、トリエチレンテトラミン、グアニジン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,3-ジアザピシクロ(5.4.6)ウンデセン-7(DBU)などのアミン化合物またはそれらのカルボン酸などの塩や、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒など公知のシラノール縮合触媒があげられる。

本発明に用いる(b)成分である硫黄系老化防止剤としては、メルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類やヒン

— 1 1 —

ル) ニッケル、ジラウリルチオジプロピオネイト、ジステアリルチオジプロピオネイト、ジミリスチルチオジプロピオネイト、ジトリデシルチオジプロピオネイト、ジステアリルβ, β'-チオジブチレイト、ラウリル-ステアリルチオジプロピオネイト、2,2-チオ〔ジエチル-ビス-3(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネイト〕、ポリスルフィド類である2-ベンゾチアゾールジスルフィド、ジチオカルボン酸塩類であるチンクジブチルジチオカルバメイト、チンクジエチルジチオカルバメイト、ニッケルジブチルジチオカルバメイト、チンクジ-n-ブチルジチオカルバメイト、ジブチルアンモニウムジブチルジチオカルバメイト、チンクエチル-フェニル-ジチオカルバメイト、チンクジメチルカルバメイト、チオウレア類である1-ブチル-3-オキシ-ジエチレン-2-チオウレア、ジ-0-トリル-チオウレア、エチレンチオウレア、チオホスフェイト類であるトリラウリルトリチオホスフェイトなどをあげることが

— 1 3 —

ダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。このような硫黄系老化防止剤の具体例としては、メルカプタン類である2-メルカプトベンゾチアゾール、メルカプタンの塩類である2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、スルフィド類である4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオ-ビス(2-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルベンジル)スルフィド、テレフタロイルジ(2,6-ジ-メチル-4-t-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)スルフィド、フェノチアジン、2,2'-チオ-ビス(4-オクチルフェノ-

— 1 2 —

できるが、その他のものでも老化防止能を有する硫黄系化合物ならば使用可能である。

前記硫黄系老化防止剤は、他の老化防止剤に比べて本発明の組成物に用いたばあい、主鎖の熱による分解劣化を大幅に防止することができ、表面タック(ベトツキ)の発生などを防止することができる。

前記硫黄系老化防止剤の配合量は、(a)成分100部に対して0.01～10部、好ましくは0.1～5部である。該配合量が0.01部未満のばあい耐熱性の改善効果が不充分であり、10部をこえると着色などの悪影響がある。

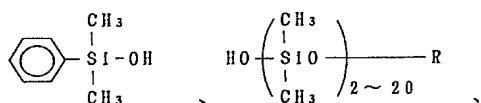
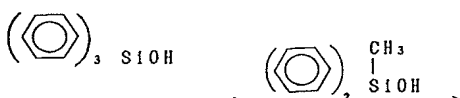
本発明においては、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、テトラキス〔メチレン-3(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-フェニル)プロピオメタンなどのフェノール系ラジカル禁止剤；2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケートなどの紫外線吸収剤；金属不活

— 1 4 —

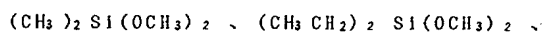
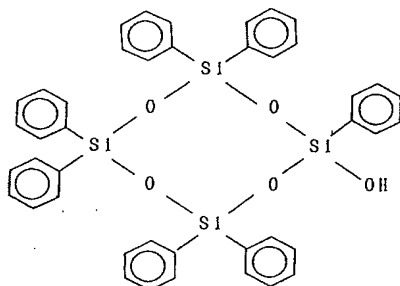
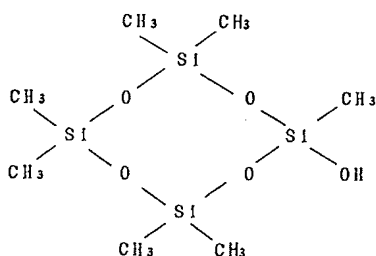
特開昭63-254149 (5)

性化剤；オゾン劣化防止剤；光安定剤；アミン系ラジカル連鎖禁止剤；リン系過酸化分解剤；クエン酸；リン酸など一般に使用される老化防止剤の1種または2種以上を上記硫黄系老化防止剤と併用してもよい。

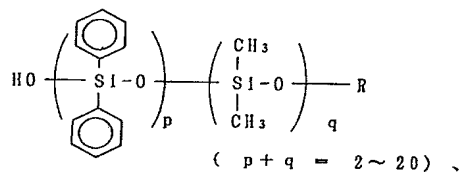
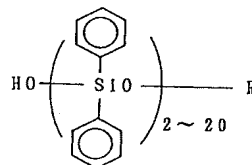
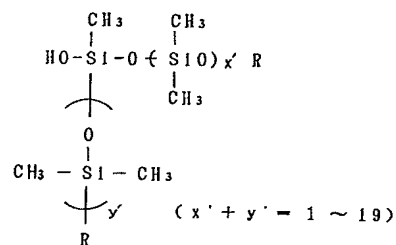
さらに本発明において、硬化物の強度、伸びなどの物性を幅広くコントロールするために、各種シラン化合物を物性調整剤として使用してもよい。このような化合物の具体例としては、たとえば $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ 、



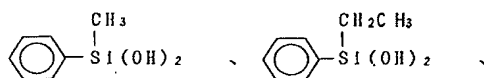
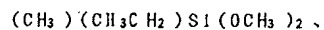
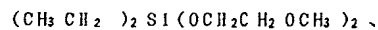
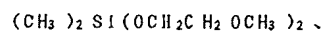
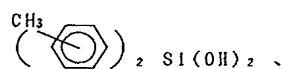
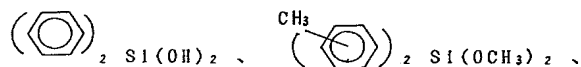
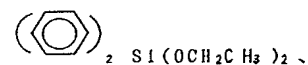
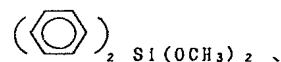
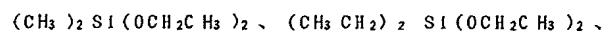
— 1 5 —



— 1 7 —

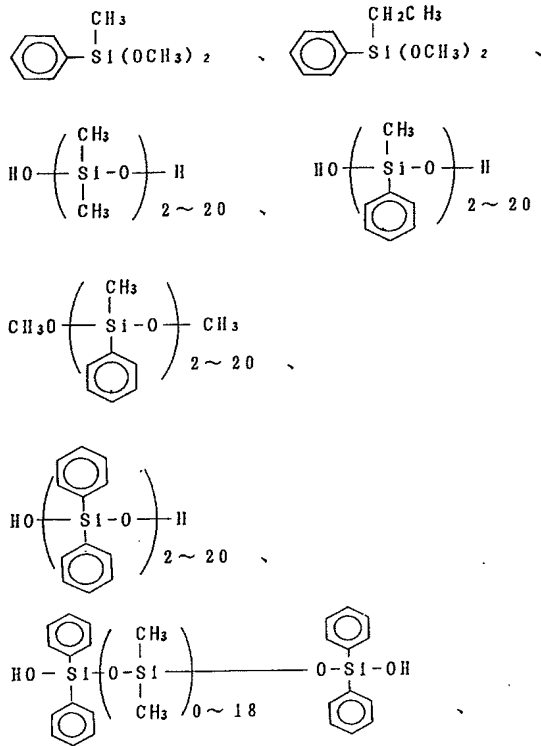


— 1 6 —

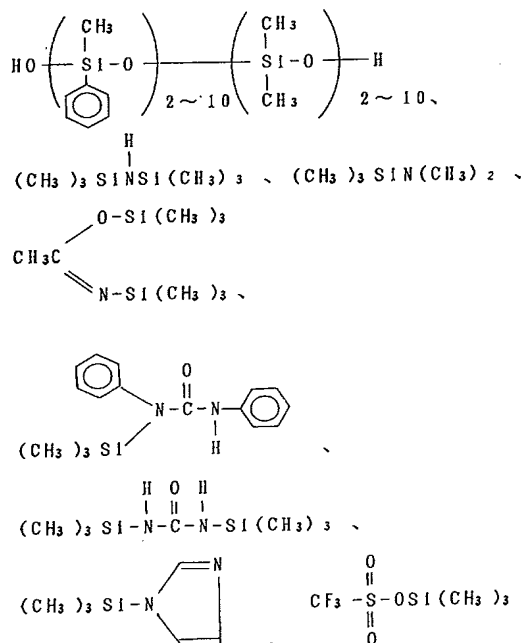


— 1 8 —

特開昭63-254149 (6)

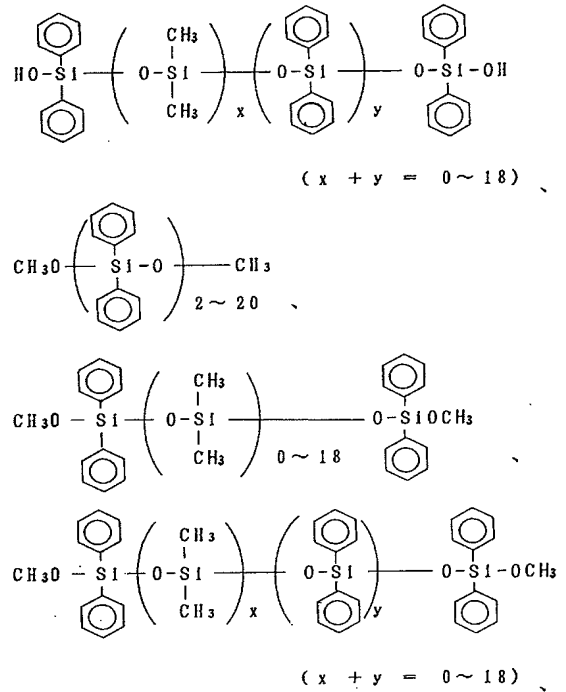


— 19 —



などの加水分解性基やシラノール基を1個以上含有するシリコン化合物があげられるが、これらに限定されるものではない。なお式中の R は

— 21 —



— 20 —

水素原子または炭素数1～20の炭化水素基である。

これらのシリコン化合物の添加方法には、大きく分けて3つの方法がある。

一つは、該化合物を前記飽和炭化水素系重合体に単に添加する方法である。該化合物の性状などに応じて、要すれば加熱攪拌などをして均一に分散、溶解させればよい。このばあい、完全に均一透明な状態にする必要はなく、不透明な状態であっても、分散していれば充分目的は達せられる。また必要に応じて、分散性改良剤、たとえば界面活性剤などを併用してもよい。

二番目の方法は、最終的に製品を使用する際に該化合物を所定量添加混合する方法である。たとえば2成分型のシーリング材として使用するようなばあい、基剤と硬化剤の他に第3成分として該化合物を混合して使用しうる。

三番目の方法は、該化合物をあらかじめ該飽和炭化水素系重合体と反応させてしまうもので、必要に応じてシラノール縮合触媒を併用しても

特開昭63-254149(7)

よい。水分によりシラノール基を含有する化合物を生成する化合物のばあいには、必要量の水も添加し、減圧下、加熱脱揮することにより目的が達せられる。

本発明の硬化性樹脂組成物は、主成分である分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体および硫黄系老化防止剤のほかに、物性調整剤として前記のごとき各種シラン化合物を必要に応じて使用しうるのはもちろん、さらに各種フィラー、可塑剤、主成分である反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体を硬化させるために通常使用される前記のごときシラノール縮合触媒、老化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、発泡剤、接着性付与剤、水などが必要に応じて添加されうる。

本発明に用いうるフィラーとしては、たとえば木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、カ

— 2 3 —

ンゾエートなどのポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類などがあげられる。これらのなかではとくに飽和炭化水素系化合物類が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらの可塑剤は飽和炭化水素系重合体に反応性ケイ素基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調節などの目的で溶剤のかわりに用いてもよい。

さらに、本発明の硬化性樹脂組成物は接着性をさらに向上させる目的で種々の接着性付与剤と併用してもよい。具体的にはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノシラン化合物、エポキシシラン化合物などのような各種シランカップリング剤、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネートなどを1種または2種以上用いることにより、多種類の被着体に対する接着性を向上させることができる。

上記のごとき本発明の硬化性樹脂組成物は、

— 2 5 —

ーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末などがあげられる。これらのフィラーは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

また、可塑剤としては、ポリブテン、水素添加ポリブテン、エチレン- α -オレフィンコオリゴマー、 α -メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水素添加液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル、部分水素添加ターフェニルなどの炭化水素系化合物類；塩化パラフィン類；ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル類；ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケートなどの非芳香族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールベンゾエート、トリエチレングリコールジベ

— 2 4 —

接着剤や粘着剤、塗料、密封材組成物、防水剤、吹付材、型取り用材料、注型ゴム材料などとして好適に使用されうる。

つぎに本発明の硬化性樹脂組成物を実施例にもとづき、さらに詳細に説明する。

製造例1

両末端の約92%に、イソプロベニル基を有する分子量が約5,000のイソブチレン系重合体40gおよびトルエン2gを100mlの4つ口フラスコに秤取し、90℃で2時間減圧脱気した。つぎにチッ素雰囲気下にて室温で塩化白金酸触媒溶液21.7 μ l ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ のイソプロピルアルコール/テトラヒドロフランが容量比で1/2の0.066mol/l溶液)を加えたのち、一度加熱攪拌して室温にもどしてからメチルジクロロシラン2.47gを加えたのち、90℃で16時間反応させた。

反応溶液中の前記イソブチレン重合体の残存イソプロベニル基の量をIRスペクトル分析法により定量したところ、ほとんど残存していなか

— 2 6 —

特開昭63-254149 (8)

った。

つぎにオルトギ酸メチル 4.7ml、メタノール 1.7mlを加え、70℃で3時間反応させた。この時点で反応系のpHは約7になり、中性となった。揮発分を減圧留去したのち、残留物にヘキサン 120mlを加えてよくかきまぜ、不溶物を濾過により取り除いた。濾液からヘキサンを留去し、

CH₃

|

Si(OCH₃)₂

基を有するイソブチレン系重合体をえた。

NMR法により分子末端の約86%に前記反応性ケイ素基が導入されていることがわかった。

製造例2

末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン（ポリテールHA、三菱化成工業^{（株）}製）に対し、全末端の76%にイソプロベニル基を導入した平均分子量3500の重合体40gおよび塩化白金酸触媒溶液 13.5μl（H₂PtCl₆・6H₂Oの0.2mmol/lのイソプロピルアルコール溶液）、メチルジクロロシラン 4.6gを用い、製造例1と同様にして85

℃で8時間反応を行なったのち、オルトギ酸メチル 8.7ml、メタノール 3.2mlを加え、70℃で3時間反応させた。

反応溶液中の残存イソプロベニル基の量をIRスペクトル分析法により定量したところ、ほとんど残存していなかった。またNMR法により反応性ケイ素基の定量をしたところ、分子末端のほぼ

CH₃

|

SiCH₂CH

CH₃

|

CHCH₂O

基になっていることがわかった。

実施例1～9および比較例1～2

製造例1、2でえられた分子末端に

CH₃

|

Si(OCH₃)₂

基または(CH₃O)₂SiCH₂CH(CH₃)CHCH₂O-基を有するイソブチレン系重合体を用いて第1表に示す組成の均一なトルエン溶液を調製した。この溶液を厚さ約3mmの型枠に流し込み、室温で1日、さらに50℃で4日間養生したのち、トルエンを完全に揮発させるために50℃で2～3mmHgの減圧下で2時間脱揮した。

えられた硬化物シートを150℃の熱風乾燥機中におき、性状の経時変化を観測することにより、耐熱性を測定した。結果を第1図に示す。

第1図における棒グラフの幅の減少はタックの増加の度合を示し、とぎれた時点で融解して流れたことを示す。

なお、第1表中のニッサンDLTPは日本油脂^{（株）}製のスルフィドカルボン酸エステル酸化防止剤、Nocrac 300は大内新興化学^{（株）}製の含硫黄ヒンダードフェノール、Irganox 1010はチバガイギー社製のヒンダードフェノールである。

[以下余白]

第1表

| 実施例番号 | (a)成分(部) | | (b)成分(部) | オクチル酸スズ(部) | ラウリンアミン(部) | トルエン(部) | 水(部) |
|-------|--------------|--------------|----------------|------------|------------|---------|------|
| | 製造例1でえられた重合体 | 製造例2でえられた重合体 | | | | | |
| 1 | 100 | — | ニッサンDLTP 1 | 3 | 0.75 | 50 | 0.5 |
| 2 | 100 | — | ニッサンDLTP 3 | 3 | 0.75 | 50 | 0.5 |
| 3 | 100 | — | ニッサンDLTP 5 | 3 | 0.75 | 50 | 0.5 |
| 4 | 100 | — | Nocrac 300 1 | 3 | 0.75 | 50 | 0.5 |
| 5 | 100 | — | Nocrac 300 3 | 3 | 0.75 | 50 | 0.5 |
| 6 | 100 | — | Nocrac 300 5 | 3 | 0.75 | 50 | 0.5 |
| 7 | 50 | 50 | Nocrac 300 1 | 3 | 0.75 | 50 | 0.5 |
| 8 | 50 | 50 | Nocrac 300 3 | 3 | 0.75 | 50 | 0.5 |
| 9 | 50 | 50 | Nocrac 300 5 | 3 | 0.75 | 50 | 0.5 |
| 比較例1 | 100 | — | — | 3 | 0.75 | 50 | 0.5 |
| " 2 | 100 | — | Irganox 1010 1 | 3 | 0.75 | 50 | 0.5 |

特開昭63-254149 (9)

実施例 10 および 比較例 3

第 2 表

製造例 2 でえられた分子末端に

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \end{array}$$
基を有するポリオレフィン系重合体 100部、 Noerac 300 1部、オクチル酸スズ 3部、ラウリルアミン 0.75部、トルエン 50部、水 0.5部を配合し、実施例 1 と同様にして耐熱性を測定したところ、40日後でもほとんど変化しなかった。

比較のための Noerac 300を加えないばあいでは、4日後に着色し、15日後には褐色になり樹脂化した。

実施例 11～13 および 比較例 3

(b)成分を第 2 表に示されるようにかえたほかは、実施例 1 と同様の配合で作製した厚さ 1 mm のシートに対し、試験管式ゴム老化試験機を用いて 150℃で完全に分解して流れ出すまでの時間を測定した。その結果を第 2 表に示す。

| (b)成分 | 比較例 3 | 11 | 12 | 13 |
|-------------------|----------|-----|-----|-----|
| ニッサン DLTP (部) | — | 1 | — | 1 |
| Noerac 300 (部) | — | — | 1 | 1 |
| 劣化時間 (日) | 5 | 2 1 | 2 4 | >50 |

〔発明の効果〕

本発明の硬化性組樹脂成物を用いると、耐熱性にすぐれた硬化物がえられる。

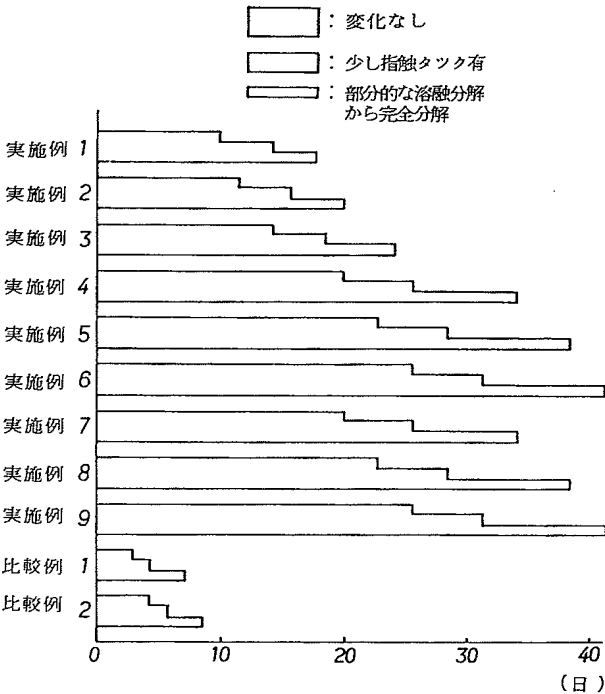
4 図面の簡単な説明

第 1 図は実施例 1～9 および 比較例 1～2 における耐熱性測定結果を示すグラフである。

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社
代理人弁理士 朝日奈宗太 ほか 1 名



図 1



特開昭63-254149(10)

手続補正書 (自発)

昭和62年10月16日

特許庁長官 小川邦夫 殿



1 事件の表示

昭和62年特許願第90078号

2 発明の名称

硬化性樹脂組成物

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市北区中之島三丁目2番4号

名 称 (094) 鐘淵化学工業株式会社

代表者 新納 眞 人

4 代 理 人 〒540

住 所 大阪市東区谷町2丁目37番地 NSビル

氏 名 (6522) 弁理士 朝 日 奈 宗 太

電話 (06) 943-8922 (代)

ほか1名

方式
審査

5 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

(1) 明細書7頁末行の「 $1 \leq a+b$ 」を「 $1 \leq a+mb$ 」と補正する。

以 上

— 2 —